

N

**PCT**

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :

C04B 14/06, 38/08, C08K 3/36, C09J  
1/00

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 96/12683**

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum:

2. Mai 1996 (02.05.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/03989

(22) Internationales Anmeldedatum: 10. Oktober 1995 (10.10.95)

(30) Prioritätsdaten:

P 44 37 424.0 20. Oktober 1994 (20.10.94) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):  
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GEISS, Gerhard [DE/DE];  
An der Untermühle 2, D-65835 Liederbach (DE).  
MÜLLER, Hans-Karl [DE/DE]; Hochstrasse 4, D-65451  
Kelsterbach (DE). PRASS, Werner [DE/DE]; Astheimer-  
weg 15, D-55130 Mainz (DE). SCHEUNEMANN, Ude  
[DE/DE]; Feldbergstrasse 12, D-65835 Liederbach (DE).  
ZIMMERMANN, Andreas [DE/DE]; Im Dürren Kopf 27a,  
D-64347 Griesheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, JP, MX, NO, US, europäisches  
Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: COMPOSITION CONTAINING AN AEROGEL, METHOD OF PRODUCING SAID COMPOSITION AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: AEROGELHALTIGE ZUSAMMENSETZUNG, VERFAHREN ZUR IHRER HERSTELLUNG SOWIE IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract

The invention concerns a composition containing 30-95 % by volume aerogel particles and at least one aqueous binder. The aerogel particles are less than 0.5 mm in diameter and are preferably provided with hydrophobic surface groups. The invention also concerns a method of producing said particles and the use thereof.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, die 30 bis 95 Vol.-% Aerogel-Partikel und mindestens ein wäßriges Bindemittel enthält, wobei der Teilchendurchmesser der Aerogel-Partikel kleiner als 0,5 mm ist und die Aerogel-Partikel vorzugsweise hydrophobe Oberflächengruppen aufweisen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

## Beschreibung

Aerogelhaltige Zusammensetzung, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, die 30 bis 95 Vol.-% Aerogel-Partikel und mindestens ein wäßriges Bindemittel enthält, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung.

Aerogele, insbesondere solche mit Porositäten über 60 % und Dichten unter  $0,6 \text{ g/cm}^3$ , weisen aufgrund ihrer sehr geringen Dichte und hohen Porosität eine äußerst geringe thermische Leitfähigkeit auf und finden deshalb Anwendung als Wärmeisulationsmaterialien, wie in der EP-A-O 171 722 beschrieben.

Die hohe Porosität führt aber auch zu geringer mechanischer Stabilität sowohl des Gels, aus dem das Aerogel getrocknet wird, als auch des getrockneten Aerogels selbst.

Es ist ebenfalls bekannt, daß Aerogele außerordentlich geringe Dielektrizitätskonstanten mit Werten zwischen 1 und 2 aufweisen, je nach Dichte des Aerogels. Aerogele sind daher auch für elektronische Anwendungen, etwa für Hochfrequenzanwendungen prädestiniert (S. C. W. Hrubesh et al., J. Mater. Res. Vol. 8, No. 7, 1736-1741).

Neben den oben beschriebenen mechanischen Nachteilen der Aerogele ist es für elektronische Anwendungen sehr nachteilig, wenn der dielektrische Verlustfaktor groß ist. Es ist bekannt, daß durch hydrophile und polare Oberflächengruppen bzw. adsorbierte Moleküle der Verlustfaktor auf der inneren Oberfläche erhöht wird.

Aerogele werden durch Trocknung eines geeigneten Gels hergestellt. Dabei wird ein getrocknetes Gel als Aerogel bezeichnet, wenn die Flüssigkeit des Gels bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur und ausgehend von Drücken oberhalb des kritischen Drucks entfernt wird. Wird die Flüssigkeit des Gels dagegen unter Bildung einer Flüssig-Dampf-Grenzphase entfernt, bezeichnet man das entstehende Gel vielfach auch als Xerogel. Sofern nicht besonders angegeben, schließt die Verwendung des Begriffs "Aerogel" in der vorliegenden Anmeldung auch Xerogele sowie Mischungen derselben ein.

Der Formgebungsprozeß des Aerogels wird während des Sol-Gel-Übergangs abgeschlossen. Nach Ausbildung der festen Gelstruktur kann die äußere Form nur noch durch Zerkleinerung, beispielsweise Mahlen, verändert werden.

Für viele Anwendungen ist es jedoch notwendig, die Aerogele in bestimmten Formen einzusetzen. Hierzu ist es notwendig, im Anschluß an die Aerogel-Herstellung, also nach der Trocknung, einen Formgebungsschritt durchzuführen, ohne daß eine wesentliche Änderung der inneren Struktur des Aerogels im Hinblick auf die Anwendung stattfindet.

So wird in der EP-A-0 377 301 eine stabile, pumpbare, wäßrige Suspension offenbart, deren Gehalt an amorpher Kieselerde jedoch auf 5 bis 15 Gew.-% begrenzt ist. Aufgrund des niedrigen Kieselerdegehaltes ist zwar die Ausbildung einer stabilen, pumpfähigen, wäßrigen Suspension möglich, eine Anwendung als Wärmeisulationsmaterial ist jedoch aufgrund des niedrigen Gehaltes an Kieselerde ausgeschlossen.

In der EP-A-0 340 707 wird ein Dämmstoff der Dichte 0,1 bis 0,4 g/cm<sup>3</sup> offenbart, der aus mindestens 50 Vol.-% Silica-Aerogel-Partikeln mit einem Durchmesser zwischen 0,5 und 5 mm besteht, die mittels mindestens einem organischen und/oder anorganischen Bindemittel miteinander verbunden sind. Die relativ grobe Körnung bewirkt, daß die hergestellten Dämmstoffe kein

einheitliches Erscheinungsbild haben, was für viele Anwendungen nachteilig ist. Insbesondere für elektronische Anwendungen werden besonders dünne Schichten (« 0,5 mm) benötigt, die mittels den oben beschriebenen Aerogel-Partikeln nicht hergestellt werden können.

Weiterhin ist es aufgrund der groben Körnung des Aerogels nicht möglich, folienartige Wärmeisulationskörper mit einer Dicke unter 0,5 mm herzustellen. Aber auch dickere Folienschichten leiden unter den im Verhältnis zur Foliendicke, relativ großen Aerogel-Partikeln, da vor allem in den Randbereichen ein erhöhter Bindemittel-Anteil benötigt wird, der sich negativ auf die thermische Leitfähigkeit und elektronischen Eigenschaften der getrockneten Folie oder des getrockneten Formkörpers auswirkt.

In der EP-A-0 340 707 wird ferner ein Verfahren beschrieben, wonach die Aerogel-Partikel mit einem Bindemittel beschichtet und/oder vermischt werden, und die erhaltene Masse anschließend in einer Form ausgehärtet wird. Aufgrund des großen Dichteunterschiedes zwischen dem Aerogel und dem anorganischen und/oder organischen Bindemittel und der Größe der Aerogel-Partikel neigt die vermischte Masse zur Entmischung, d.h. sie ist über einen für die Anwendung und Lagerung notwendigen, längeren Zeitraum instabil. Infolgedessen kann die Formgebung nur durch relativ schnelles Aushärten der vermischten Masse in einer umschließenden Form vonstatten gehen oder durch Verringerung des Dichteunterschiedes zwischen den Aerogel-Partikeln und dem Bindemittel erfolgen, beispielsweise indem das Bindemittel zusätzlich verschäumt wird.

Da das Bindemittel einen entscheidenden Einfluß auf die spätere thermische Leitfähigkeit des getrockneten Formkörpers hat, kommt dem Verschäumen des Bindemittels noch eine weitere Bedeutung zu. Läßt man nämlich das Bindemittel ohne Verschäumen zu einem massiven Feststoff aushärten, so resultiert daraus eine typisch hohe thermische Leitfähigkeit. Durch die Verschäumung läßt sich nun, wie in der noch nicht veröffentlichten, deutschen Patentanmeldung

DE-A-44 04 701 beschrieben, der Anteil des Bindemittels reduzieren, wodurch sich eine geringere thermische Leitfähigkeit ergibt. Das Verschäumen ist jedoch ein zusätzlicher und aufwendiger Verfahrensschritt, der in situ erfolgen muß und die Verwendung von Treibmittel einschließt. Für elektronische Anwendungen ist eine Verschäumtechnik unbrauchbar.

Darüber hinaus weisen die gemäß der EP-A-0 340 707 eingesetzten Partikel keine Langzeit-Stabilität auf, die für eine Lagerung der wäßrigen Zusammensetzung notwendig wäre, da die OH-Gruppen der Aerogel-Partikel lediglich mit Methanol verestert sind. Solche Estergruppen sind aber hydrolyseanfällig, wie in R. Iler, The Chemistry of Silica, Wiley & Sons, 1979, S. 694 f. beschrieben ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine aerogelhaltige Zusammensetzung bereitzustellen, die eine für die jeweiligen Anwendungen ausreichend homogene Struktur aufweist, die über einen längeren Zeitraum stabil und damit gut lagerbar ist, deren Aerogel-Partikel hydrolysestabil sind, wodurch es möglich ist, Wasser als Lösungsmittel einzusetzen, und aufgrund dessen die Zusammensetzung einfach getrocknet werden kann.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Zusammensetzung bereitzustellen, die die zuvor genannten Kriterien erfüllt, die aber zusätzlich nach der Trocknung eine gute Haftung auf den Substratoberflächen besitzt.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Zusammensetzung bereitzustellen, die im getrockneten Zustand eine niedrige

Dielektrizitätskonstante und einen möglichst geringen dielektrischen Verlustfaktor aufweist.

Diese Aufgaben werden erfindungsgemäß gelöst durch eine Zusammensetzung, die 30 bis 95 Vol.-% Aerogel-Partikel und mindestens ein wäßriges Bindemittel enthält, die dadurch gekennzeichnet ist, daß der Teilchendurchmesser der

Aerogel-Partikel kleiner als 0,5 mm ist. Der Teilchendurchmesser bezieht sich auf den mittleren Durchmesser des einzelnen Aerogel-Teilchens, da die Aerogel-Teilchen herstellungsbedingt, beispielsweise durch das Mahlen, nicht notwendigerweise eine sphärische Form aufweisen müssen. Die Verteilung der Teilchendurchmesser richtet sich nach der Anwendung. So kann für elektronische Anforderungen eine möglichst homogene Struktur, d.h. eine enge Verteilung, erwünscht sein. Ist es für Anwendungen erforderlich, daß ein hoher Volumenanteil ( $> 66\%$ ) Aerogel-Partikel in der Zusammensetzung eingesetzt wird, so kann die Verteilung breiter oder sogar bimodal sein. In jedem Fall richtet sich die Obergrenze der Partikeldurchmesser nach den Anforderungen an die geforderte Homogenität und Lagerstabilität der Zusammensetzung. Daher können nur Aerogel-Partikel eingesetzt werden, die einen Durchmesser kleiner als 0,5 mm aufweisen.

Bei einem Gehalt an Aerogel-Partikel, der signifikant unter 30 Vol.-% in der Zusammensetzung liegt, würde aufgrund des niedrigen Anteils der Aerogel-Partikel, in der Zusammensetzung die positiven Eigenschaften in hohem Maße verloren gehen. Eine solche Zusammensetzung würde nicht mehr die für Aerogel-Partikel typischen hohen Porositäten, niedrigen Dichten sowie niedrigen Wärmeleitfähigkeiten aufweisen. 14

Ein Gehalt an Aerogel-Partikel, der signifikant über 95 Vol.-% liegt, würde zu einem Bindemittelgehalt von unter 5 Vol.-% führen. In diesem Fall wäre in getrockneten Zustand, das heißt nach Entfernen des Bindemittel-Wassers, der Anteil Bindemittel zu niedrig, um eine ausreichende Verbindung der Aerogel-Partikel untereinander zu gewährleisten.

Vorzugsweise liegt der Anteil der Aerogel-Partikel im Bereich von 50 bis 90 Vol.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 50 bis 80 Vol.-%.

Erfindungsgemäß ist der Teilchendurchmesser der Aerogel-Partikel kleiner als 0,5 mm, vorzugsweise kleiner als 0,2 mm. Für elektronische Anwendungen kann der Durchmesser noch wesentlich kleiner sein. Aerogel-Partikel, deren mittlerer Teilchendurchmesser größer ist, würden in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, die in der Regel eine Suspension ist, aufgrund des Dichteunterschiedes zum wäßrigen Bindemittel und der Größe der Aerogel-Partikel zu einer inhomogenen, das heißt ungleichmäßigen, Verteilung führen. Darüber hinaus würden sich aufgrund der Teilchengröße Probleme, beispielsweise bei der Verwendung der Suspension zur Herstellung von dünnen Folien und Formteilen ergeben.

Die Dielektrizitätskonstante der getrockneten Zusammensetzung sollte insbesondere für elektronische Anwendungen vorzugsweise  $< 2$  sein. Außerdem sollte der Verlustfaktor möglichst klein sein.

Geeignete Aerogele für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind solche auf Basis von Metalloxiden, die für die Sol-Gel-Technik geeignet sind (C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel-Science, 1990, Kap. 2 und 3), wie beispielsweise Si- oder Al-Verbindungen oder solche auf der Basis organischer Stoffe, die für die Sol-Gel-Technik geeignet sind, wie Melaminformaldehyd-kondensate (US-A-5 086 085) oder Resorcinformaldehydkondensate (US-A-4 873 218). Sie können auch auf Mischungen der obengenannten Materialien basieren. Bevorzugt verwendet werden Aerogele, enthaltend Si-Verbindungen, insbesondere  $\text{SiO}_2$ -Aerogele und ganz besonders bevorzugt  $\text{SiO}_2$ -Xerogele. Zur Reduktion des Strahlungsbeitrags der Wärmeleitfähigkeit kann das Aerogel IR-Trübungsmittel, wie z.B. Ruß, Titandioxid, Eisenoxide oder Zirkondioxid oder Mischungen derselben enthalten.

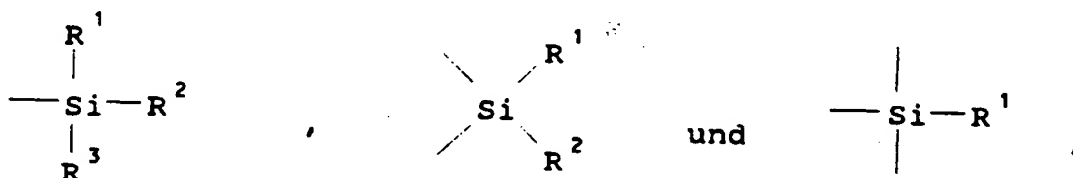
Darüber hinaus gilt, daß die thermische Leitfähigkeit der Aerogele mit



zunehmender Porosität und abnehmender Dichte abnimmt. Aus diesem Grund sind Aerogele mit Porositäten über 60 % und Dichten unter  $0,6 \text{ g/cm}^3$  bevorzugt.

In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die Aerogel-Partikel hydrophobe Oberflächengruppen auf.

Zur Stabilisierung der wäßrigen Suspension ist es nämlich vorteilhaft, wenn auf der inneren Oberfläche der Aerogele hydrophobe Gruppen kovalent vorhanden sind, die unter Wassereinwirkung nicht abgespalten werden. Geeignete Gruppen zur dauerhaften Hydrophobierung sind mono-, di- oder trisubstituierte Silylgruppen der allgemeinen Formel



wobei

$\text{R}^1$  ein Wasserstoffatom oder ein nicht reaktiver organischer, linearer, verzweigter, cyclischer, aromatischer oder heteroaromatischer Rest, vorzugsweise ein linearer, verzweigter oder cyclischer  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl-Rest oder ein  $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -Aryl-REst ist, sowie

$\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander, gleich oder verschieden je ein Wasserstoffatom oder ein nicht reaktiver organischer, linearer, verzweigter, cyclischer, aromatischer oder heteroaromatischer Rest, vorzugsweise linearer, verzweigter oder cyclischer  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl-Rest, ein  $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -Aryl-REst, eine OH- oder eine  $\text{OR}'$ -Gruppe ist, wobei  $\text{R}'$  ein linearer oder verzweigter  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl-Rest ist; vorzugsweise Trialkyl- und/oder Triarylsilylgruppen.

Besonders bevorzugt ist, wenn  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander gleich oder verschieden  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl sind.

Besonders vorteilhaft zur dauerhaften Hydrophobisierung des Aerogels ist die Verwendung von Trimethyl- und Dimethylsilylgruppen. Die Einbringung dieser Gruppen kann, wie in der WO 94/25 149 beschrieben, erfolgen oder durch Gasphasenreaktion zwischen dem Aerogel und beispielsweise einem aktivierten Trialkylsilanderivat, wie z.B. einem Chlortrialkylsilan oder einem Hexaalkyldisilazan (vergleiche R. Iler, The Chemistry of Silica, Wiley & Sons, 1979), geschehen. Verglichen mit Aerogelenen, die ausschließlich OH-Gruppen auf der inneren Oberfläche aufweisen, vermindern die so hergestellten hydrophoben Oberflächengruppen weiterhin den dielektrischen Verlustfaktor.

Als wäßrige Bindemittel werden vorzugsweise wäßrige Dispersionen eingesetzt, die auch als Bindemittel für Farben, Lacke und Klebstoffe eingesetzt werden können. Das wäßrige Bindemittel ist dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein organisches Polymer und/oder anorganisches Bindemittel in Wasser dispergiert enthält und der Wassergehalt kleiner als 90 % (v/v) ist.

Solche Dispersionen sind in großer Variationsbreite auch als kommerzielle Produkte erhältlich. Als Beispiele seien hier genannt: Vinylacetat-Homo- und Copolymerdispersionen, Ethylen-Vinylacetat-Dispersionen, Styrol-Acrylat- und Styrol-Butadien-Copolymerdispersionen und Acrylat-Dispersionen.

Weiterhin sind auch anorganische Bindemittel, wie z.B. Wasserglas, wäßrige Lösungen aus Schichtsilikaten oder kolloides  $SiO_2$  geeignet. Ebenfalls geeignet sind Mischungen aus anorganischen und/oder organischen Bindemitteln.

Die Dispersionen können sowohl durch Tenside als auch durch Schutzkolloide stabilisiert sein, wobei auch eine Stabilisierung durch Kombination von einem oder mehreren Schutzkolloiden mit einem oder mehreren ionischen und/oder

nichtionischen Tensiden möglich ist. Das Bindemittel sollte eine gute Verträglichkeit mit dem Aerogel haben. Bei Bedarf können auch Bindemittel eingesetzt werden, die nach dem Trocknen zu einer wasserfesten Verklebung der Aerogel-Partikel führen. Eine solche Wasserfestigkeit kann durch bekannte Methoden, wie z.B. Vernetzung erreicht werden. Von Vorteil ist es weiterhin, wenn der Trockengehalt des Bindemittels möglichst hoch und sein Volumenanteil in der Mischung mit dem Aerogel möglichst gering ist.

Um formstabile und harte Formkörper zu erhalten, ist eine Dispersion auszuwählen, bei der die Glasübergangstemperatur des Polymers oberhalb der Raumtemperatur liegt. Umgekehrt ist es zur Herstellung von weichen Dämmstoffen notwendig, eine Dispersion auszuwählen, bei der die Glasübergangstemperatur des Polymers unterhalb der Verwendungstemperatur liegt.

Für thermische Anwendungen kann es weiterhin vorteilhaft sein, wenn in der Zusammensetzung Fasern enthalten sind. Als Fasermaterial können sowohl anorganische Fasern, wie z.B. Glasfasern, Mineralfasern, Siliziumcarbidfasern oder Kohlenstofffasern, als auch organische Fasern, wie z.B. Polyesterfasern, Aramidfasern oder Nylonfasern, verwendet werden. Die Fasern können auch beschichtet sein, z.B. Polyesterfasern, die mit einem Metall wie Aluminium metallisiert sind.

Die Brandklasse des nach der Trocknung erhaltenen Körpers wird durch die Brandklasse des Aerogels und des Bindemittels sowie gegebenenfalls die des Fasermaterials bestimmt. Um eine möglichst günstige Brandklasse (schwer entflammbar oder unbrennbar) des Verbundstoffs zu erhalten, sollte das Bindemittel aus anorganischen Bindemitteln und die Fasern aus nichtbrennbarem Material, z.B. Mineral- oder Glasfasern, oder aus schwerentflammbaren Fasern, wie z.B. Melaminharzen speziellen Polyesterfasern ("CS") oder

Polybenzimidazolen (PBI), bestehen.

Um eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit durch die zugegebenen Fasern zu vermeiden, sollte

- a) der Volumenanteil der Fasern 0,1 bis 30 %, vorzugsweise 1 bis 10 % betragen und
- b) die Wärmeleitfähigkeit des Fasermaterials vorzugsweise  $< 1 \text{ W/mK}$ , sein.

Durch geeignete Wahl von Faserdurchmesser und/oder -material kann der Strahlungsbeitrag zur Wärmeleitfähigkeit reduziert und eine größere mechanische Festigkeit erzielt werden.

Dazu soll der Faserdurchmesser bei

- a) nichtmetallisierten Fasern vorzugsweise 0,1 bis 30  $\mu\text{m}$  und/oder bei
- b) metallisierten Fasern vorzugsweise 0,1 bis 20  $\mu\text{m}$  betragen.

Der Strahlungsbeitrag zur Wärmeleitfähigkeit kann weiter dadurch reduziert werden, daß geschwärzte Fasern, wie z.B. mit Ruß geschwärzte Polyester-Fasern oder direkt Kohlenstofffasern, verwendet werden.

Es ist ebenfalls möglich, Ruß als Zusatzstoff zu der Zusammensetzung hinzuzufügen. Dabei eignen sich insbesondere solche Rußtypen, die kleine Teilchendurchmesser besitzen und durch eine möglichst geringe Kristallinität ausgezeichnet sind.

Die mechanische Festigkeit des nach der Trocknung erhaltenen Körpers wird weiter durch Länge und Verteilung der Fasern in der Zusammensetzung beeinflusst.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen lassen sich herstellen, indem man

die Aerogel-Partikel sowie gegebenenfalls die Fasern und/oder den Ruß mit dem wäßrigen Bindemittel mischt.

Das Mischen kann dabei in jeder nur denkbaren Weise durchgeführt werden. So ist es einerseits möglich, die mindestens zwei Komponenten gleichzeitig in die Mischvorrichtung einzubringen, andererseits kann aber auch eine der Komponenten vorgelegt und die anderen dann zugesetzt werden.

Auch die für das Mischen notwendige Mischvorrichtung ist in keinster Weise beschränkt. Es kann jede dem Fachmann für diesen Zweck bekannte Mischvorrichtung verwendet werden.

Der Mischvorgang wird solange durchgeführt, bis eine annähernd gleichmäßige Verteilung der Aerogel-Partikel in der Zusammensetzung vorliegt. Dabei kann der Rührvorgang sowohl über die Zeitdauer, als auch beispielsweise über die Umdrehungsgeschwindigkeit der Rührvorrichtung geregelt werden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich nach ihrer Trocknung aufgrund ihrer geringen Wärmeleitfähigkeit als Wärmeisolationsmaterialien oder aufgrund ihrer kleinen Dielektrizitätskonstante und ihres kleinen dielektrischen Verlustfaktors für elektronische Anwendungen.

Die Trocknung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung wird vorzugsweise in einem Temperaturbereich von 0 bis 100°C durchgeführt. Das anzuwendende Trocknungsverfahren kann dabei aus einer Vielzahl von dem Fachmann bekannten Verfahren ausgewählt werden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind außerdem selbst als Bindemittel für andere Materialien, insbesondere Isolationsmaterialien, wie z.B. als Granulat vorliegende Aerogel-Partikel (mit großem Korndurchmesser) geeignet.

Aufgrund ihrer Fließfähigkeit können die erfindungsgemäßen Suspensionen in beliebige Formen gegossen oder gepumpt werden, so daß nach der Trocknung entsprechende Formkörper aus isolierendem Material entstehen.

Es ist auch möglich, die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beispielsweise in Form einer Suspension zur Beschichtung auf Oberflächen aufzutragen, wodurch sie aufgrund ihres Haftvermögens gut geeignet sind. Gegebenenfalls kann es von Vorteil sein, wenn die Oberfläche zuvor durch gängige Verfahren, wie z.B. elektrische Entladungen aktiviert, und dadurch die Haftung verbessert wird. Es können aber auch spezielle Haftvermittler bzw. Zwischenschichten, z.B. aus Silikat, hinzu auf dem eigentlichen Substrat aufgebracht werden, bevor die Zusammensetzung aufgebracht wird. Geeignete Verfahren zum Auftragen sind z.B. Sprühen, Spachteln, Streichen oder Tauchen. Nach Trocknung der aufgetragenen Schichten erhält man gut haftende, wärmeisolierende sowie schallabsorbierende Oberflächenbeschichtungen mit geringer Dielektrizitätskonstante und kleinem dielektrischen Verlustfaktor.

Daneben können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Schallabsorptionsmaterialien direkt oder in Form von Resonanzabsorbern verwendet werden, da sie eine geringe Schallgeschwindigkeit und, verglichen mit monolithischen Aerogelen, eine höhere Schalldämpfung aufweisen.

Es ist ebenfalls möglich, die Wirkung von Ultraschallsendern durch Aufbringen einer solchen Zusammensetzung in Form einer Schicht zu erhöhen.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher beschrieben.

#### Beispiel 1

In einem 200 ml Becherglas werden 60 ml einer wäßrigen Dispersion aus Styrol/Acrylat-Copolymerisat, Feststoffgehalt: 19 Gew.-% (34 ml Mowilith DM 760, 26 ml Wasser) vorgelegt und 125 ml hydrophobes Aerogel-Granulat mit einer Korngröße im Bereich von 50 bis 250  $\mu\text{m}$  (Schüttdichte 0,08 g/cm<sup>3</sup>) mit einem Propellerrührer bei 1200 U/Min 20 Min. vermischt bis eine fließfähige Suspension entsteht. Die Suspension wird nun zwischen 2 der Enddicke des Formkörpers entsprechenden Barrieren ausgezogen und 4 h bei 80°C getrocknet.

Nach dem Trocknen entsteht ein weißer Formkörper mit einer Dichte von 0,175 g/cm<sup>3</sup>. Die Wärmeleitfähigkeit beträgt 0,035 W/mK.

#### Beispiel 2

In einem 200 ml Becherglas werden 60 ml einer wäßrigen Dispersion aus Styrol/Acrylat-Copolymerisat; Feststoffgehalt: 19 Gew.-% (34 ml Mowilith DM 760, 26 ml Wasser) vorgelegt und 125 ml hydrophobes Aerogel-Granulat mit einer Korngröße im Bereich von 50 bis 250  $\mu\text{m}$  (Schüttdichte 0,08 g/cm<sup>3</sup>) mit einem Propellerrührer bei 1200 U/Min 20 Min. vermischt bis eine fließfähige Suspension entsteht. Die Suspension wird nun zwischen 2 der Enddicke des Formkörpers entsprechenden Barrieren ausgezogen und 12 h bei Raumtemperatur getrocknet.

Nach dem Trocknen entsteht ein 1 mm dicker Formkörper mit einer Dichte von 0,177 g/cm<sup>3</sup>. Die Wärmeleitfähigkeit beträgt 0,035 W/mK.

#### Beispiel 3

In einem 200 ml Becherglas werden 60 ml einer wäßrigen Dispersion aus Styrol/Acrylester-Copolymerisat; Feststoffgehalt: 28 Gew.-% (34 ml Mowilith DM 611, 26 ml Wasser) vorgelegt und 125 ml hydrophobes Aerogel-Granulat mit einer Korngröße im Bereich von 50 bis 250  $\mu\text{m}$  (Schüttdichte 0,08  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) und 3,5 Gew.-% (bezogen auf die Aerogelmasse) Glasfasern mit einer Länge von 4,5 mm mit einem Propellerrührer bei 1200 U/Min 15 Min. vermischt bis eine fließfähige Suspension entsteht. Die Suspension wird nun zwischen 2 der Enddicke des Formkörpers entsprechenden Barrieren ausgezogen und 7 h bei 80°C getrocknet.

Nach dem Trocknen entsteht ein 6 mm dicker Formkörper mit einer Dichte von 0,17  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Die Wärmeleitfähigkeit beträgt 0,046 W/mK.

#### Beispiel 4

In einem 200 ml Becherglas werden 60 ml einer wäßrigen Dispersion aus Acrylester/Vinylacetat/Ethylen-Copolymerisat; Feststoffgehalt: 28 Gew.-% (26 ml Mowilith VDM 1340, 34 ml Wasser) vorgelegt und 125 ml hydrophobes Aerogel-Granulat mit einer Korngröße im Bereich von 50 bis 250  $\mu\text{m}$  (Schüttdichte 0,08  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) mit einem Propellerrührer bei 1200 U/Min 20 Min. vermischt bis eine leicht pastöse Suspension entsteht. Die Suspension wird nun zwischen 2 der Enddicke des Formkörpers entsprechenden Barrieren ausgezogen und 6 h bei 80°C getrocknet.

Nach dem Trocknen entsteht ein 5 mm dicker Formkörper mit einer Dichte von 0,14  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Die Wärmeleitfähigkeit beträgt 0,032 W/mK.

Die Wärmeleitfähigkeit der Formkörper in den Beispielen 1 bis 4 wurde mit einer Heizdrahtmethode (s. z.B. O. Nielsson, G. Rüschenpöhler, J. Groß, J. Fricke, High Temperatures-High Pressures, Vol. 21, 267-274 (1989)) gemessen.



## Patentansprüche:

1. Zusammensetzung, die 30 bis 95 Vol.-% Aerogel-Partikel und mindestens ein wäßriges Bindemittel enthält, dadurch gekennzeichnet, daß der Teilchendurchmesser der Aerogel-Partikel kleiner als 0,5 mm ist.
2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Aerogel-Partikel hydrophobe Oberflächengruppen aufweisen.
3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Aerogel-Partikel im Bereich von 50 bis 90 Vol.-% liegt.
4. Zusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Teilchendurchmesser der Aerogel-Partikel kleiner als 0,2 mm ist.
5. Zusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Aerogel ein  $\text{SiO}_2$ -Aerogel ist.
6. Zusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophoben Oberflächengruppen Trialkylsilylgruppen und/oder Triarylsilylgruppen sind.
7. Zusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Aerogel-Partikel Porositäten über 60 % und Dichten unter  $0,6 \text{ g/cm}^3$  aufweisen.
8. Zusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das wäßrige Bindemittel eine Dispersion ist die mindestens ein organisches Polymer und/oder anorganisches Bindemittel enthält und deren Wassergehalt weniger als 90 % (v/v)

beträgt.

9. Zusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung 0,1 bis 30 Vol.-% Fasern enthält.
10. Zusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung ein IR-Trübungsmittel enthält.
11. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aerogel-Partikel mit dem wäßrigen Bindemittel mischt.
12. Verwendung einer Zusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Herstellung eines Dämmstoffs, eines Klebstoffs und/oder einer Folie sowie als Hilfsmittel in der Elektrotechnik.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 95/03989

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C04B14/06 C04B38/08 C08K3/36 C09J1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C04B C08K C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR,A,952 723 (F.E. BARTELL) 28 November 1949 see page 3, line 47 - line 49; claims 1-3,12 ---	1-8,11, 12
X,P	EP,A,0 672 635 (BASF A.G.) 20 September 1995 see column 3, line 35 - line 42; claims 1,7,8 ---	1,2,4,5, 8,10-12
Y	EP,A,0 031 166 (GRÜNZWEIG + HARTMANN ET AL.) 1 July 1981 see page 6, line 21 - line 24 see page 6, line 29 - line 32 see page 8, line 33 - line 36 see page 9, line 16 - line 32; claim 1 --- -/--	1-5,7-12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*A\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 January 1996

Date of mailing of the international search report

16.02.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Daeleman, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 95/03989

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP,A,0 340 707 (BASF A.G.) 8 November 1989 cited in the application see page 2, line 46 - line 53; claim 1; examples 4,5 ---	1-5,7-12
A	EP,A,0 489 319 (BASF A.G.) 10 June 1992 ---	
A	EP,A,0 027 633 (GRÜNZWEIG+HARTMANN ET AL.) 29 April 1981 -----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 95/03989

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-952723	28-11-49	BE-A- 475889 CH-A- 289694 GB-A- 655612 NL-C- 73552	
EP-A-672635	20-09-95	DE-A- 4409309 JP-A- 7267756	21-09-95 17-10-95
EP-A-31166	01-07-81	DE-A- 2951577 AT-T- 6496	02-07-81 15-03-84
EP-A-340707	08-11-89	DE-A- 3814968	16-11-89
EP-A-489319	10-06-92	DE-A- 4038784 AU-B- 640066 AU-B- 8838991 CA-A- 2056918 JP-A- 4275344 US-A- 5124364 US-A- 5137927	11-06-92 12-08-93 11-06-92 06-06-92 30-09-92 23-06-92 11-08-92
EP-A-27633	29-04-81	DE-A- 2942180 AT-T- 1497 CA-A- 1153537 JP-A- 56100183 US-A- 4363738	30-04-81 15-09-82 13-09-83 11-08-81 14-12-82

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

International. Aktenzeichen

PCT/EP 95/03989

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C04B14/06 C04B38/08 C08K3/36 C09J1/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C04B C08K C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR,A,952 723 (F.E. BARTELL) 28.November 1949 siehe Seite 3, Zeile 47 - Zeile 49; Ansprüche 1-3,12 ---	1-8,11, 12
X,P	EP,A,0 672 635 (BASF A.G.) 20.September 1995 siehe Spalte 3, Zeile 35 - Zeile 42; Ansprüche 1,7,8 ---	1,2,4,5, 8,10-12
Y	EP,A,0 031 166 (GRÜNZWEIG + HARTMANN ET AL.) 1.Juli 1981 siehe Seite 6, Zeile 21 - Zeile 24 siehe Seite 6, Zeile 29 - Zeile 32 siehe Seite 8, Zeile 33 - Zeile 36 siehe Seite 9, Zeile 16 - Zeile 32; Anspruch 1 --- -/--	1-5,7-12

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\* A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\* E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\* L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\* O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\* P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\* T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\* X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\* Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nabeliegend ist

\* A\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Januar 1996

Abmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

16.02.96

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Daeleman, P

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 95/03989

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP,A,0 340 707 (BASF A.G.) 8.November 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 2, Zeile 46 - Zeile 53; Anspruch 1; Beispiele 4,5 ---	1-5,7-12
A	EP,A,0 489 319 (BASF A.G.) 10.Juni 1992 ---	
A	EP,A,0 027 633 (GRÜNZWEIG+HARTMANN ET AL.) 29.April 1981 -----	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

International. Aktenzeichen

PCT/EP 95/03989

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A-952723	28-11-49	BE-A- 475889 CH-A- 289694 GB-A- 655612 NL-C- 73552	
EP-A-672635	20-09-95	DE-A- 4409309 JP-A- 7267756	21-09-95 17-10-95
EP-A-31166	01-07-81	DE-A- 2951577 AT-T- 6496	02-07-81 15-03-84
EP-A-340707	08-11-89	DE-A- 3814968	16-11-89
EP-A-489319	10-06-92	DE-A- 4038784 AU-B- 640066 AU-B- 8838991 CA-A- 2056918 JP-A- 4275344 US-A- 5124364 US-A- 5137927	11-06-92 12-08-93 11-06-92 06-06-92 30-09-92 23-06-92 11-08-92
EP-A-27633	29-04-81	DE-A- 2942180 AT-T- 1497 CA-A- 1153537 JP-A- 56100183 US-A- 4363738	30-04-81 15-09-82 13-09-83 11-08-81 14-12-82